

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 08 361 A 1**

51 Int. Cl.⁸:
G 01 N 27/407
// F 01 N 3/08

21 Aktenzeichen: P 44 08 361.0
22 Anmeldetag: 14. 3. 94
43 Offenlegungstag: 28. 9. 95

DE 44 08 361 A 1

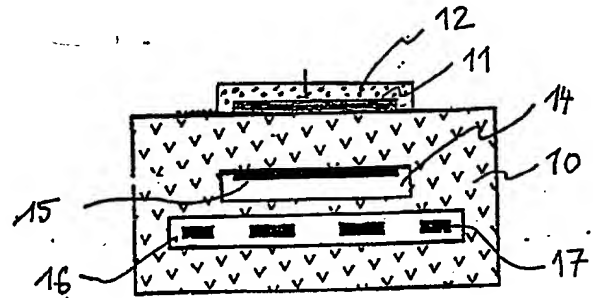
71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:
Frieese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 71229
Leonberg, DE; Wiedenmann, Hans-Martin,
Dipl.-Phys. Dr., 70195 Stuttgart, DE; Stanglmeier,
Frank, Dipl.-Phys. Dr., 71696 Möglingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Elektrochemischer Sensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen

57 Es wird ein elektrochemischer Sensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen vorgeschlagen. Der Sensor hat einen sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt (10), welcher eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende Meßelektrode (11) aufweist, die dem Gasgemisch ausgesetzt ist. Die Meßelektrode (11) enthält Platin und Wismut. Diese Stoffe bewirken, daß der im Gasgemisch enthaltene freie Sauerstoff bevorzugt adsorbiert wird, ohne mit den anderen Gaskomponenten, wie CO und HC, abzureagieren.



DE 44 08 361 A 1

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem elektrochemischen Sensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen nach der Gattung des Hauptanspruchs.

Bei den bekannten elektrochemischen Sensoren zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wird die EMK an den Elektroden gemessen, wobei eine große Spannung erzeugt wird, wenn der Lambda-Wert des Gasgemisches kleiner als das stöchiometrische Verhältnis ist. Dabei wird für die dem Meßgas ausgesetzte Elektrode ein die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierendes Material, beispielsweise Platin verwendet. Die katalysierenden Eigenschaft des Platins bewirken, daß der im Gasgemisch vorkommende freie Sauerstoff sich mit den oxidierbaren Bestandteilen des Gasgemisches verbindet, wodurch der Sensor auch empfindlich gegenüber den oxidierbaren Gaskomponenten wird. Die Querempfindlichkeit von elektrochemischen Sensoren ist jedoch bei bestimmten Anwendungsfällen störend.

Beispielsweise kann die Funktionsfähigkeit von Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen von Brennkraftmaschinen dadurch überwacht werden, daß der in Strömungsrichtung des Abgases stromab vom Katalysator im Abgas enthaltene Sauerstoff gemessen wird. Ist der Katalysator nicht funktionsfähig, so bleibt der Sauerstoff im Abgas stromab vom Katalysator unvollständig umgesetzt und es befinden sich noch nicht umgesetzte oxidierbare und reduzierbare Treibstoffanteile im Abgas. Die unvollständige Umsetzung bedeutet, daß der Restsauerstoff im Abgas wesentlich höher ist als es dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Auf einen solchen erhöhten Restsauerstoff soll beispielsweise der erfindungsgemäße Sensor ansprechen. Es muß also dafür gesorgt werden, daß an der Dreiphasengrenze der Meßelektrode die Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks erfaßt werden können. Dazu ist aus der DE-OS 23 04 464 bekannt, eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende Elektrode aus Gold oder Silber herzustellen. Diese Elektrodenmaterialien bewirken, daß an der Elektrode zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren bzw. reduzierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet. Dadurch wird selbst bei eingeregelter hohen Lambda-Werten der im Abgas mitgeführte freie Sauerstoff durch die Konkurrenzreaktion mit beispielsweise CO weitgehend umgesetzt, so daß nur wenig Sauerstoff die Dreiphasengrenze der Meßelektrode erreicht, wodurch ein annähernd gleichbleibend hohes positives Potential von niedrigen bis zu hohen Lambda-Werten erhalten bleibt. Bei einem intaktem Katalysator wird der Sauerstoff vom Katalysator umgesetzt, so daß stromab vom Katalysator zumindest annähernd der thermodynamische Gleichgewichtsdruck vorliegt, wodurch sich die Potentialdifferenz an der Meßelektrode verringert und es zu einem Lambda-Sprung ähnlich einer konventionellen Lambda-Sonde kommt. Mit abnehmendem Konvertierungsgrad des Katalysators verschiebt sich der Lambda-Sprung zu höheren Lambda-Werten. Nachteilig bei diesem Sensor ist, daß bei eingeregelter Lambda-Werten < 1 (fettes Abgas) keine Potentialdifferenz auftritt. In diesem Lambda-Bereich ist der Sensor somit zur Überwachung eines Katalysators nicht geeignet.

Der erfindungsgemäße Sensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat den Vorteil, daß der Sauerstoff in Nichtgleichgewichtsgasgemischen unter weitestgehender Ausschaltung der Querempfindlichkeit gegenüber oxidierbaren Gaskomponenten meßbar ist. Besonders geeignet ist der Sensor zur Überwachung des Konvertierungsgrades von Katalysatoren in Abgasentgiftungsanlagen von Brennkraftmaschinen bei auf Lambda-Werte < 1 eingeregelter Abgasen. Über den Konvertierungsgrad des Katalysators lassen sich Rückschlüsse auf die Katalysatoralterung ziehen.

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des erfindungsgemäßen Sensors möglich. Die Platin-Wismut-Meßelektrode nutzt die Eigenschaften des Wismut, das eine starke Neigung zur Sauerstoffadsorption hat, wobei der Sauerstoff auch dissoziativ adsorbiert werden kann. In Kombination mit Platin behindert Wismut eine Adsorption anderer Gaskomponenten, wie beispielsweise CO zugunsten einer guten Sauerstoffadsorption. Dadurch wird die Katalyse der Oxidation von CO und HC, die in Abgasen von Verbrennungsmotoren vorkommen, behindert oder völlig unterdrückt, so daß sich an der Meßelektrode ein Mischpotential ausbildet. Die derart ausgebildete Meßelektrode reagiert im wesentlichen auf Sauerstoff und stellt insofern eine Nichtgleichgewichtselektrode beziehungsweise Mischpotentialelektrode dar. Die die Katalyse des Platin inhibierende Wirkung des Wismut konnte innerhalb eines Bereiches mit einem Wismut-Anteil von 1 bis 50 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge von Platin und Wismut festgestellt werden. Besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich der Mischpotentialbildung und Reaktionszeiten konnte bei einem Wismut-Anteil von 5 bis 20 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge von Wismut und Platin ermittelt werden.

Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 einen Querschnitt durch einen Sensor nach einem ersten Ausführungsbeispiel, Fig. 2 einen Querschnitt durch einen Sensor nach einem zweiten Ausführungsbeispiel, wobei der Sensor über zwei dem Gasgemisch ausgesetzte Elektroden verfügt und Fig. 3 eine Kennlinie des Sensors gemäß Fig. 2.

Ausführungsbeispiele

Der Sensor gemäß Fig. 1 besteht aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt 10, beispielsweise aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 , auf dem eine dem Gasgemisch ausgesetzte erste Meßelektrode 11 mit einer darüber liegende porösen Schutzschicht 12 aufgebracht ist. Die Schutzschicht 12 besteht beispielsweise aus Al_2O_3 . Im Festelektrolyt 10 ist ein Referenzkanal 14 vorgesehen, in dem der Meßelektrode 11 zugewandt eine Referenzelektrode 15 positioniert ist. Im Festelektrolyt 10 ist ferner eine in eine elektrische Isolation 16 eingebettete Heizeinrichtung 17 integriert. Die Heizeinrichtung 17 ist als Widerstandsheizung ausgeführt.

Die Meßelektrode 11 ist eine poröse Platin-Cermet Elektrode, die beispielsweise mittels Siebdruck auf den Festelektrolyt 10 aufgedruckt ist. Die Referenzelektro-

de 15 ist ebenfalls eine Platin-Cermet-Elektrode, welche vor dem Zusammenlaminierten des Festelektrolyten 10 auf eine entsprechende Festelektrolytfolie, beispielsweise ebenfalls im Siebdruckverfahren aufgebracht wurde. Der gemäß Fig. 1 vorliegende Sensor mit den Platin-Cermet-Elektroden 11, 15 und der Heizeinrichtung 17 wird nach dem Bedrucken der entsprechenden Festelektrolytfolien und dem Zusammenlaminierten bei ca. 1400°C gesintert.

Nach dem Sintern wird auf die MeBelektrode 11 eine wismuthaltige Paste, beispielsweise mittels Aufpinseln aufgetragen. Danach wird der Sensor mit der auf der MeBelektrode 11 aufgetragenen Wismut-Schicht bei einer Temperatur von beispielsweise 800 bis 900°C in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt. Bei der Wahl der Aufheiztemperatur der Wismut-Schicht ist darauf zu achten, daß das Wismut nicht verdampft, bevor es sich mit den Platin verbindet beziehungsweise ein stabiles Oxid auf der Oberfläche bildet. Nach dem Aufbringen der Wismut-Schicht bzw. nach dem Herstellen einer Wismut-Platin-Verbindung in der MeBelektrode 11 wird die Schutzschicht 12 beispielsweise mittels Plasmaspritzen aufgebracht.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Sensor ist der in Fig. 1 beschriebene Sensor durch eine zweite dem Gasgemisch ausgesetzte MeBelektrode 21 erweitert, wobei die zweite MeBelektrode 21 ebenfalls mit einer porösen Schutzschicht 22 bedeckt ist. Bei der zweiten MeBelektrode 22 handelt es sich im Gegensatz zur ersten MeBelektrode 11 um eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierende Elektrode. Ein eine derartige Wirkung erzielendes Elektrodenmaterial ist beispielsweise Platin oder eine Platinlegierung mit Rodium oder Palladium. An der zweiten MeBelektrode 22 wird der Sauerstoffpartialdruck durch Oxidation auf den thermodynamischen Gleichgewichtsdruck eingestellt.

Die in Fig. 3 dargestellten Kennlinien des Sensors gemäß Fig. 2 zeigen ein Meßsignal U1 der katalytisch inaktiven MeBelektrode 11 und ein Meßsignal U2 der katalytisch aktiven MeBelektrode 21 gemessen in Strömungsrichtung des Abgases stromab von einem nicht dargestellten Katalysator. Mit einem in Strömungsrichtung des Abgases stromauf vom Katalysator angeordneten Sensor wurde ebenfalls die EMK der katalytisch inaktiven MeBelektrode 11 aufgenommen, welche als Meßsignal U1' dargestellt ist. Das stromauf vom Katalysator aufgenommene Meßsignal U1' charakterisiert die Kennlinie eines Katalysators mit einem Wirkungsgrad von 0%, d. h., es zeigt einen totalen Katalysatorausfall an. Aufgrund des an der katalytisch inaktiven MeBelektrode 11 dissoziierenden Sauerstoffs liegt zwischen Referenzelektrode 15 und MeBelektrode 11 ein geringer Potentialunterschied vor.

Das an der katalytisch aktiven MeBelektrode 21 aufgenommene Meßsignal U2 hat einen Lambda-Sprung in Gleichgewichtszustand bei $\lambda = 1$. An der katalytisch aktiven MeBelektrode 21 ist der Sauerstoffpartialdruck unabhängig vom Zustand des für die Nachverbrennung verwendeten Katalysators immer verschwindend klein. Der Sauerstoffpartialdruck entspricht hierbei dem thermodynamischen Gleichgewichtsdruck, weil das Elektrodenmaterial der MeBelektrode 21 eine zumindest annähernd vollständige Umsetzung der oxidierbaren Bestandteile mit dem Sauerstoff gewährleistet.

Ist der Katalysator nicht mehr wirksam, so steigt der Sauerstoffpartialdruck im Abgas an. An der Dreiphasengrenze der katalytisch aktiven MeBelektrode 21 ändert sich dabei nichts, weil das Elektrodenmaterial wei-

terhin für eine zumindest annähernd vollständige Umsetzung der oxidierbaren Bestandteile sorgt, bevor das Gas an die Dreiphasengrenze gelangt. An der katalytisch inaktiven MeBelektrode 11 hingegen hängt der Sauerstoffpartialdruck von der katalytischen Aktivität des Katalysators ab. Ist der Katalysator voll wirksam, so befindet sich das Abgas stromab vom Katalysator zumindest annähernd im Gleichgewichtszustand. Vom Material der MeBelektrode 11 kann demzufolge auch kein oder nur sehr wenig Sauerstoff dissoziiert werden, wodurch sich eine große Potentialdifferenz an der MeBelektrode 11 einstellt. In diesem Fall nimmt das Meßsignal U1 der katalytisch inaktiven MeBelektrode 11 annähernd den Verlauf des Meßsignals U2 der katalytisch aktiven MeBelektrode 21 an. Bei nachlassendem Konvertierungsgrad des Katalysators steigt der Sauerstoffpartialdruck im Abgas an, so daß an der Dreiphasengrenze der katalytisch inaktiven Elektrode 11 die Potentialdifferenz abnimmt. Den Verlauf des Meßsignals U1 bei einem Wirkungsgrad des Katalysators von etwa 90% zeigt die dargestellte gestrichelte Kurve.

Der erfindungsgemäße Sensor eignet sich somit zur Überwachung der Funktionsfähigkeit von Katalysatoren, welche in Abgasanlagen von Brennkraftmaschinen eingesetzt sind, die auf ein fettes Abgas ($\lambda < 1$) eingeregelt sind.

Patentansprüche

1. Sensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt, welcher eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende MeBelektrode aufweist, die dem Gasgemisch ausgesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, daß einer platinhaltigen MeBelektrode (11) ein Stoff zugesetzt ist, welcher die katalytische Wirkung der MeBelektrode (11) zu inhibieren vermag, derart, daß ein zumindest annähernd dem freien Sauerstoff entsprechendes Potential an der MeBelektrode (11) ausbildbar ist.
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der der platinhaltigen MeBelektrode (11) zugesetzte Stoff Wismut ist.
3. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wismut-Anteil 1 bis 50 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge von Platin und Wismut beträgt.
4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wismut-Anteil 5 bis 20 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge von Platin und Wismut beträgt.
5. Sensor nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wismut ganz oder teilweise durch Antimon ersetzt ist.
6. Sensor nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Wismut ganz oder teilweise durch Blei ersetzt ist.
7. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere dem Gasgemisch ausgesetzte MeBelektrode (21) vorgesehen ist, welche eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierende Wirkung besitzt.
8. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine einem Referenzgas ausgesetzte Referenzelektrode (15) vorgesehen ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

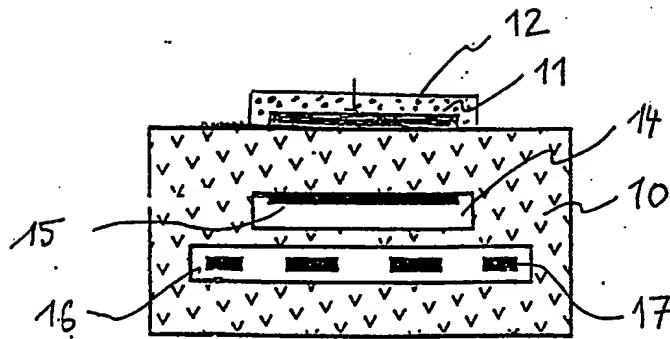


Fig. 1

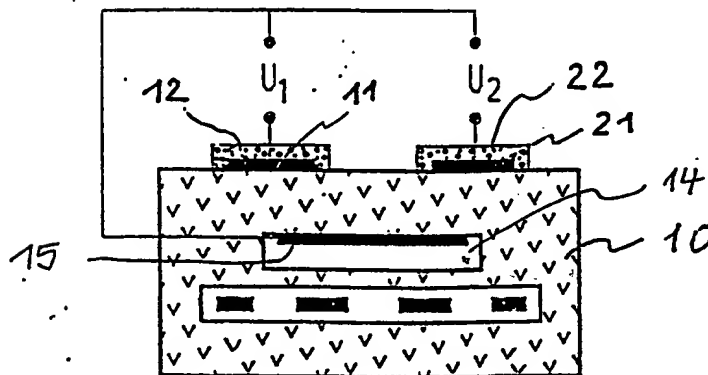


Fig. 2

